

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/042268 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/00, C08J 9/14 // (C08G 18/00, 101:00) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10886 (74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 10 月 21 日 (21.10.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-347711 2001 年 11 月 13 日 (13.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴沼 俊 (SHIBANUMA, Takashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 土屋 立美 (TSUCHIYA, Tatsumi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 山田 康夫 (YAMADA, Yasufu) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 柴田 典明 (SHIBATA, Noriaki)
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SYNTHETIC RESIN FOAM

(54) 発明の名称: 合成樹脂発泡体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a foamed polyurethane or polyisocyanurate by reacting a polyol with a polyisocyanate compound in the presence of a blowing agent, characterized by using as the blowing agent a mixture comprising 51 to 90 wt.% 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 49 to 10 wt.% 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

(57) 要約:

発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造する方法において、発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 51~90 重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン 49~10 重量%とからなる混合物を使用することを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。



WO 03/042268 A1

1

明 細 書

合成樹脂発泡体の製造方法

技 術 分 野

- 5 本発明は、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造する方法、前記方法に用いることのできる発泡剤およびプレミックスに関する。

背 景 技 術

- 10 ポリオールとポリイソシアネート化合物とを触媒と発泡剤の存在下に反応させて、合成樹脂発泡体を製造することは広く行われている。得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどがある。

上記ポリウレタン発泡体などの合成樹脂発泡体の製造に使用される有機化合物系発泡剤として、これまでトリクロロフルオロメタン（CFC-11）が主に使用されてきた。

- 15 近年、ある種のフロンが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層を破壊し、また、温室効果により地球の温暖化をもたらし、その結果、人類を含む地球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されてきた。このため、オゾン層破壊の危険性の高いフロンについては、国際的な取り決めによって使用が制限されている。上記CFC-11は、この使用制限の対象となっている。この点から、オ
- 20 ゾン層破壊又は地球温暖化問題を生ずることのない、或いはそのような危険性の低い新たな発泡剤の開発が必要となっていた。

現在は、オゾン層に対する影響が小さいフロンとして、1，1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)または1，1-ジクロロ-2，2，2-トリフルオロエタンが、CFC-11の代替として使用されている。

- 25 しかしながら、これらの物質も分子中に塩素原子を含むので、依然としてオゾン層を破壊する危険性がある。

特開平2-29440号公報、特開平2-235982号公報等には、塩素を含まずオゾン層を破壊する危険性のないフッ素化炭化水素を用いて発泡体を製造する方法が、開示されている。また、特開平5-239251号公報には、

1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(以下「HFC-245fa」ということがある)をプラスチック発泡体製造用発泡剤として使用することが開示されている。

HFC-245fa は、沸点 15℃ の不燃性の化合物であり、水素原子を含むフッ素化炭化水素であることから、オゾン層破壊のおそれはないものと考えられている。

- 5 更に、HFC-245fa は、沸点が CFC-11 や HCFC-141b に近く、しかも、不燃性であるので、HCFC-141b に代わる発泡剤の非常に有力な候補として注目を集めている。

- 10 HFC-245fa の沸点(15℃)は、許容範囲ではあるものの、CFC-11(沸点 24℃)や HCFC-141b(沸点 32℃)に比べるとやや低い。そのため、環境温度が高い場合には、すぐに蒸発するので発泡体の製造が難しくなる。また、ポリオールに対する溶解性が必ずしも高くはなく、HFC-245fa とポリオールとを含むプレミックスは、相分離を生じることがある。このため使用できるポリオールが限定されるという問題点がある。

- 15 発泡剤の沸点が低い場合やポリオールに対する溶解性が低い場合には、ポリオールとイソシアネート化合物とを混合反応させて発泡体を製造する時に、混合不良、未反応成分の残留、ボイドと呼ばれる粗泡などが生じ易く、結果、硬質ウレタンフォームに要求される物性である強度や熱伝導率を悪化させることとなる。さらに、HFC-245fa 自身または発泡体原料との混合品(特にポリオールとの混合物であるプレミックス)が、気象条件によってはかなり高い蒸気圧を持つので、
20 ハンドリングが難しい。更に、運搬時や貯蔵時の容器として、これまでにない耐圧性を持つものが必要となる。

このように、HFC-245fa を HCFC-141b の代替品として有効に使用するために、その沸点、溶解性等を制御する技術の開発が望まれている。

- 25 一方、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロタン(以下「HFC365mfc」ということがある)は、特開平 2-235982 号公報に発泡剤として開示されている。HFC365mfc は沸点が 40℃ であり、HFC245fa とは逆に、CFC11 や HCFC141b の沸点より高い。そのため、HFC245fa のように、沸点が低いことに起因する課題は生じない。

しかしながら、HFC365mfc には燃焼範囲(3.8%~13.3%)があり、燃焼する可

3

能性がある。発泡剤としては、不燃性である方が適当である。特に建築現場等で発泡して使用する場合は不燃性が強く求められている。また、HFC365mfc も、ポリオールに対する溶解性は、HCFC141b や CFC11 に比較するとやや低い。

このように、HFC-365mfc を HCFC-141b の代替品として有効に使用するため
5 に、その燃焼性、溶解性等を制御する技術の開発が望まれている。

一方、特表 2001-506291 には、HFC365mfc 50～99 重量%並びに HFC245fa などのフルオロ炭化水素 1～50 重量%を含有する混合物が、ポリウレタン発泡材料などの発泡プラスチックを製造するための発泡ガスとして使用できることが開示されている。前記公報に記載されている混合物は、HFC365mfc の割合が 50
10 重量%以上 99%以下であるので、HFC365mfc の可燃性の課題が依然として解消されていないと考えられる。

また、米国特許 6451867 号には、51～99 重量%の HFC245fa と 1～49 重量%の HFC365mfc を含む組成物が開示されている。この文献には、HFC245fa 過剰の組成とすると、断熱性の指標である k-ファクターが HFC245fa または
15 HFC365mfc 単独の場合よりも改善されることが開示されている。しかしながら、発泡剤やプレミックスの燃焼性については記載がない。

また、特開 2002-47323 号公報には、硬質ポリウレタンフォームを製造する際に、ハイドロフルオロカーบอนを発泡剤として使用し、且つ特定のフッ素系界面活性剤を使用する旨が開示されている。上記文献には、ハイドロフルオロカーボンとして、5～95 重量%の HFC245fa と 95～5 重量%の HFC365mfc の混合物を使用できると記載されている。上記文献は、難燃性に優れた硬質ポリウレタン
20 フォームを得ることを課題としているが、プレミックスの難燃性については、何ら記載されていない。

25 発 明 の 開 示

本発明は、HFC-245fa または HF365mfc の発泡剤としての性能は維持したままで、HFC-245fa および HFC365mfc の有する課題を解決または低減した発泡剤および前記発泡剤を使用した合成樹脂発泡体の製造方法および前記発泡剤を含むプレミックスを提供することを主な目的とする。

本発明者は、従来技術における上記の如き問題点に鑑みて研究を重ねた結果、発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、ポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどの合成樹脂発泡体を製造する方法において、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含み、特定の組成を有する混合物を発泡剤として用いることにより、目的を達成し得ることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下の合成樹脂発泡剤の製造方法、発泡剤およびプレミックスに係る。

1. 低沸点有機化合物系発泡剤(以下「発泡剤」ということがある)の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンまたはポリイソシアヌレートの発泡体を製造する方法において、低沸点有機化合物系発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 51～90重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン 49～10重量%とからなる混合物を使用することを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。
2. 低沸点有機化合物系発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 60～80重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン 40～20重量%とからなる混合物である上記1に記載の方法。
3. 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 51～90重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン 49～10重量%とからなる混合物であるポリウレタンまたはポリイソシアヌレート用発泡剤。
4. 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 60～80重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン 40～20重量%とからなる混合物である上記3に記載の発泡剤。
5. 低沸点有機化合物系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンまたはポリイソシアヌレートの発泡体を製造する方法において、前記発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含む混合物を使用し、前記発泡剤とポリオールとを含むプレミックスを調製する工程を有し、得られるプレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃において 1.5 以上である発泡体の製造方法。

5

6. 低沸点有機化合物系発泡剤として、更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物を含む混合物を使用する上記5に記載の発泡体の製造方法。
- 5 7. 得られたプレミックスの40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物を除いたプレミックスの40℃における蒸気圧に対して、95%以下である上記5または6に記載の発泡体の製造方法。
8. 低沸点有機化合物系発泡剤として、更にグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物を使用する上記5または6に記載の発泡体の製造方法。
- 10 10. 得られたプレミックスの40℃における蒸気圧が、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項8に記載の発泡体の製造方法。
- 15 11. ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート用発泡剤であって、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含み、発泡剤とポリオールとを含むプレミックスとしたときに、プレミックスの気相組成における1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃において1.5以上となる発泡剤。
- 20 12. 更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物を含む上記11に記載の発泡剤。
13. 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスとしたときに、前記プレミックスの40℃における蒸気圧が、前記プレミックス中の発泡剤の重量組成比及び
- 25 HFC245fa/HFC365mfc 重量組成比を変えずに沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物を除いたプレミックスの40℃における蒸気圧に対して95%以下である上記12に記載の発泡剤。
14. 更に、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含む上記11または12に記載の発泡剤。

6

15. ポリオールと発泡剤とを含むプレミックスとしたときに、前記プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスからグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である上記14に記載の
- 5 発泡剤。
16. 更に、(i) ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む請求項11に記載の発泡剤。
- 10 17. ポリオールと発泡剤とを含むプレミックスとしたときに、前記プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから(i)沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項16に記載の発泡剤。
- 15 18. 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスであって、発泡剤が、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含む混合物であり、プレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃で1.5以上であるプレミックス。
- 20 19. 発泡剤として、更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を含む混合物を用いる上記18に記載のプレミックス。
- 25 20. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックス中の発泡剤の重量組成比及びHFC245fa/HFC365mfc重量組成比を変えずに沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を除いたプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である上記19に記載のプレミックス。
21. 発泡剤として、更に、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含む混合物を用いる請求項33に記載のプレミックス。
22. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスからグリコール

化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 21 に記載のプレミックス。

23. 発泡剤として、更に、(i) ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物であって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物を用いる請求項 18 に記載の発泡剤。

24. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから(i)沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である上記 18 に記載のプレミックス。

本発明で用いる発泡剤は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (HFC245fa) と 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン (HFC365mfc) とからなる混合物である。また、本発明では、HFC245fa と HFC365mfc とを含む混合物、並びに HFC245fa と HFC365mfc とハロゲン含有化合物とを含む混合物も発泡剤として用いることができる。本発明の発泡剤は、上記発泡剤に、更に、グリコール系化合物及び/又はフッ素含有化合物とを含んでいてもよい。以下、上述したような発泡剤を「本発明の発泡剤」とうことがある。

本発明には、本発明の発泡剤とポリオールとを含むプレミックスも含まれる。更に、本発明には、本発明の発泡剤または本発明のプレミックスを用いる合成樹脂発泡体の製造方法も含まれる。

1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンは、沸点 40℃の HFC (hydrofluorocarbon : ハイドロフルオロカーボン) であり、オゾン層を破壊する能力のない物質である。また、HFC365mfc 自身も発泡剤として優れた性質をもっている。

しかしながら、HFC365mfc は、可燃性である (引火点: -18~-25℃、燃焼範囲: 3.8vol%~13.3vol%)。HFC365mfc は、発泡剤として使用される炭化水素系の発泡剤、例えばペンタン類と比較すれば、燃焼性は低い。また、HFC245fa の欠点は、前述のごとく、沸点が低いこととポリオールに対する相溶性が低いことに関するものである。

そこで、HFC245fa の欠点を克服し且つ発泡剤としての性能を維持するため特定の組成で HFC245fa と HFC365mfc を混合する混合発泡剤を発明するに至った。即ち、特定の組成で、沸点 15℃ の HFC245fa と沸点 40℃ の HFC365mfc とを混合することにより、それらの混合物の沸点を 15℃ 以上にすることができ、

5 HFC245fa の欠点を克服できる。しかも、HFC365mfc の欠点である燃焼性も、不燃性の HFC245fa と混合することにより同時に解消される。さらには、両方の HFC が、それぞれほぼ同等の優れた断熱性能をもつので、いずれかの HFC を単独で使用する場合とほとんど同等レベルの断熱性能を維持することができると

10 いう利点もある。従って、本発明の発泡剤は、ウレタン樹脂のように断熱性能が強く要求される発泡体の発泡剤として好適に用いることができる。

本発明者は、気体の HFC-245fa と気体の HFC365mfc との混合割合と燃焼性の関係を鋭意研究した。燃焼性は、ASHRAE 法方式に準じた方法(10L、球形フラスコ、放電点火、25℃)で燃焼性を判定した。ASHRAE 法については、

15 ASHRAE STANDARD 34-2001、ASTM Designation:E681-94 に記載されている。気体の HFC-245fa 55 重量%と気体の HFC365mfc 45 重量%からなる混合物は、可燃性を示したが、気体の HFC245fa 65 重量%と気体の HFC365mfc35 重量%とからなる混合物は、不燃性を示した。

実際の発泡体の製造工程においては、発泡剤とポリオールとを含む混合物、即ち、プレミックスの状態とした時に不燃性であることが求められる。プレミックスは、発泡剤とポリオール以外に、通常、発泡剤製造用触媒、整泡剤、分解抑制

20 剤(安定剤)等を含んでいる。

プレミックスの気相組成における HFC245fa と HFC365mfc の重量比は、発泡剤のみの場合の気相組成における HFC245fa と HFC365mfc の重量比とは異なる。発泡剤は、プレミックスに含まれるポリオール、発泡剤製造用触媒、整泡剤、分

25 解抑制剤(安定剤)等と溶け合うので、プレミックスとすることにより気相組成が変化する。なお、発泡剤、ポリオール、発泡剤製造用触媒、整泡剤、分解抑制剤(安定剤)などを含むプレミックスから発泡剤を除いたものを「システム液」ということがある。

例えば、液相組成が HFC245fa 40 重量%と HFC365mfc 60 重量%からなる発

9

- 泡剤の 25℃における気相組成は、HFC245fa 62 重量%と HFC365mfc 38 重量%であり不燃性を示す。しかしながら、液相組成が HFC245fa 40 重量%と HFC365mfc 60 重量%である発泡剤に、OH 価が 300mgKOH/g ポリエステルポリオールを混合したプレミックス(ポリオールに対する発泡剤の重量比は 100 :
- 5 40) の 25℃における気相組成は、HFC245fa 54 重量%と HFC365mfc 46 重量%となり可燃性を示す。このように、発泡剤の気相組成が不燃性であるからといって、プレミックスの気相組成が不燃性であるとは必ずしもいえない。先に述べたように、このことは発泡剤とポリオール類との相溶性に依存することから生じる現象であるので、プレミックスに含まれる触媒、整泡剤、安定剤(分解抑制剤)
- 10 等の成分の影響も受ける場合がある。

なお、プレミックスの気相組成は、各成分を混合および攪拌後、気相組成をガスクロマトグラフィー法によって測定した。

- したがって、例えば 25℃において不燃性のプレミックスを得ることを目的とする場合には、プレミックスの気相組成が 25℃において、HFC245fa/HFC365mfc
- 15 の重量比が 1.5 以上程度、好ましくは 1.86 以上程度となるように HFC245fa と HFC365mfc の仕込み量を設定すればよい。このことは、単に HFC245fa と HFC365mfc からなる発泡剤の気相組成が不燃か可燃かどうかを議論すればよいという考えとは大きく異なる。本発明者は、鋭意研究の結果、プレミックスの気相組成を不燃とすることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を
- 20 完成するに至った。

- 本発明の発泡剤においては、発泡剤、ポリオールなどを含むプレミックスとした時に、プレミックスの気相組成における HFC245fa と HFC365mfc の重量比が、25℃において 1.5 以上程度であるのが好ましく、1.7 以上程度がより好ましく、1.7~4 程度であるのが最も好ましい。さらに、発泡剤、ポリオールなどを含むプレミックスとした時に、プレミックスの気相組成における HFC245fa と
- 25 HFC365mfc の重量比が、40℃において、1.85 以上程度となるのが好ましく、1.9 以上程度となるのがより好ましく、1.9~4 程度であるのが最も好ましい。

HFC245fa と HFC365mfc からなる混合物の沸点(蒸気圧が約 0.1Mpa を示す温度)は、HFC245fa の沸点よりも高くなる。HFC245fa と HFC365mfc からなる

発泡剤の沸点は、17～27℃程度が好ましく、18～27℃程度がより好ましく、20～27℃程度が最も好ましい。このような範囲となるように、HFC245fa と HFC365mfc の混合割合を設定すればよい。この場合もプレミックスの沸点がこのようになればよい。即ち、プレミックスの蒸気圧が0.101MPaになる温度が17～27℃程度が好ましく、18～27℃程度がより好ましく、20～27℃程度が最も好ましい。この様なプレミックスの沸点が、17℃程度になる HFC-245fa と HFC365mfc の混合割合は、HFC-245fa の HFC365mfc 合計を 100 重量%としたときに、HFC-245fa:HFC365mfc=90～80 重量%：10～20 重量%程度である。また、プレミックスの沸点が27℃程度になる HFC-245fa と HFC365mfc の混合割合は、HFC-245fa の HFC365mfc 合計を 100 重量%としたときに、HFC-245fa:HFC365mfc=60～50 重量%：40～50 重量%程度である。

一方、プレミックスでHFC365mfcの燃焼性を無視できるような範囲は、HFC365mfcが49～55重量%未満、好ましくは43～49重量%以下、さらに好ましくは43重量%以下である。

以上のことから、HFC-245fa と HFC365mfc の好ましい仕込み比率は、おおよそ HFC-245fa:HFC365mfc=90～51 重量%：10～49 重量%となる。より好ましくは、HFC-245fa と HFC365mfc の合計を 100 重量%とした時に、HFC-245fa:HFC365mfc=90～54 重量%：10～46 重量%程度であり、特に好ましくは HFC-245fa:HFC365mfc=80～60 重量%：20～40 重量%程度である。

*ハロゲン含有化合物

本発明の発泡剤は、更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコール及びハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上であるハロゲン含有化合物を含んでいてもよい。即ち、本発明の発泡剤は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコール及びハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上であるハロゲン含有化合物とを含んでいてもよい。上記のような沸点15℃以上のハロゲン含有化合物を発泡剤に添加することにより、プレミックスの蒸気圧を低下させること

ができ、場合によってはプレミックスの燃焼性をさらに抑制することができる。

ハロゲン含有化合物を含む発泡剤を用いる場合には、発泡剤、ポリオールなどを含むプレミックスとした時に、プレミックスの気相組成における FHC245fa と HFC365mfc の重量比が、25℃において、1～6 程度となるのが好ましい。

- 5 本発明において用いるハロゲン含有化合物は、F、Cl、Br、I 等のハロゲン原子を少なくとも 1 種含む化合物である。本発明において用いるハロゲン含有化合物は、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであることが好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素および/またはヨウ素を含む化合物などを例示することができる。オゾン層を破壊する危険性が全くなくなるという点においては、ハロゲン原子として F のみを含むハロゲン含有化合物が好ましい。一方、臭素または塩素含有化合物であっても、沸点の比較的高い物質は蒸発し難いので、オゾン層を破壊する可能性は低くなる。実際、オゾン層の破壊を回避するため規制されている CFC(クロロフルオロ炭化水素)は、炭素数が 3 までである。したがって、本発明において用いるハロゲン含有化合物
- 10 には、炭素数が 4 以上のクロロフルオロアルカンが含まれる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物の沸点は、1 気圧(約 0.1MPa)において通常 15℃以上であり、好ましくは 25℃以上程度、より好ましくは 35～140℃程度である。

- 20 発泡剤中の HFC-245fa と HFC365mfc とハロゲン含有化合物との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。例えば、HFC245fa、HFC365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールなどを含むプレミックスの 40℃程度における蒸気圧が、ハロゲン含有化合物を除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、通常 95%以下程度であり、好ましくは 70～90%程度であり、より好ましくは 70～85%
- 25 程度となるように HFC-245fa と HFC365mfc とハロゲン含有化合物との比を設定するのが好ましい。より具体的な例を挙げると、(a)ハロゲン含有化合物：A 重量部、(b)HFC-245fa と HFC365mfc の合計：B 重量部および(c)ポリオール：C 重量部からなるプレミックスの場合、前記(a)～(c)を含むプレミックスの蒸気圧が、40℃程度において、(b)HFC-245fa と HFC365mfc の合計：B 重量部および(c)ポ

リオール：C重量部からなるプレミックスの蒸気圧に対して、95%以下程度、好ましくは90%以下程度、より好ましくは85%以下程度となるようにHFC-245faとHFC365mfcとハロゲン含有化合物との比を設定するのが好ましい。なお、蒸気圧の比の測定には、ポリオール100重量部に対して、HFC-245faとHFC365mfcとハロゲン含有化合物の合計量が、20～70重量部程度であるプレミックスを用いる。

(a)ハロゲン化炭化水素

本発明において用いるハロゲン化炭化水素としては、直鎖または分枝状のハロゲン化炭化水素、環式ハロゲン化炭化水素などを例示でき、直鎖または分枝状のハロゲン化脂肪族炭化水素、脂環式ハロゲン化炭化水素が好ましい。ハロゲン化炭化水素は、全ての水素がハロゲン原子によって置換されたパーハロゲン化炭化水素であってもよく、含水素ハロゲン化炭化水素であってもよい。また、ハロゲン化炭化水素は、飽和炭化水素であっても、不飽和炭化水素であってもよい。

ハロゲン化炭化水素の沸点は、1気圧(約0.1MPa)において、通常15℃以上程度であり、好ましくは30～140℃程度、より好ましくは40～120℃程度である。ハロゲン化炭化水素の炭素数は、沸点が15℃以上であれば特に制限されないが、通常4以上、好ましくは4～9程度、より好ましくは4～6程度である。

ハロゲン化脂肪族炭化水素の具体例として、例えば、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ1-ヘキセン($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、沸点58℃)、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)などのハイドロフルオロアルケン；パーフルオロ-1-ブテン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)、パーフルオロヘキセン(C_6F_{12} 、沸点46℃、49℃または51℃)、パーフルオロノネン(C_9F_{18})などのパーフルオロアルケン；

パーフルオロヘキサン(C_6F_{14} 、沸点58℃)などのパーフルオロアルカン；パーフルオロシクロブタン($\text{c-C}_4\text{F}_8$)などのパーフルオロシクロアルカン；1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 沸点44℃)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$ 沸点54℃)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ 、沸点53℃)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ 、

沸点 62℃)、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロペンタン ($\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、沸点 72℃) などのハイドロフルオロアルカン;

1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン ($\text{c-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ 、沸点 63℃)、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン($\text{c-C}_5\text{F}_7\text{H}_3$ 、沸点 83℃)などのハイドロフルオロシクロアルカン;

1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン ($\text{CF}_2\text{ClCFClCFClCF}_2\text{Cl}$ 、沸点 134℃)、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン ($\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ 、沸点 63℃)、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、沸点 66℃) などのクロロフルオロアルカン;

10 1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 50℃)、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン ($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 78℃)などのハイドロクロロフルオロアルカン;

1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン ($-\text{CFClCFClCF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点 60℃) などのクロロフルオロシクロアルカン;

アイオドトリフルオロメチル(CF_3I)、1-アイオドナノフルオロブタン ($\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、沸点 67℃) などのアイオドフルオロアルカン;

1-ブロモプロパン ($\text{CH}_3\text{BrCH}_2\text{CH}_3$ 、沸点 71℃)、2-ブロモブタン ($\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ 、沸点 91℃) などのハイドロブロモアルカンなどを例示できる。

25 これらの中では、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン、2-ブロモブタンなどが好ましい。

(b)ハロゲン化アルコール

ハロゲン化アルコールとしては、直鎖状または分枝状ハロゲン化脂肪族アルコールなどを例示できる。ハロゲン化アルコールは、全ての水素原子がハロゲン原

子によって置換されたパーハロゲン化アルコールであってもよく、含水素ハロゲン化アルコールであってもよい。

ハロゲン化アルコールの炭素数は、沸点が 15℃以上であれば特に制限されないが、通常 2 以上、好ましくは 2～5 程度、より好ましくは 2～4 程度である。

- 5 ハロゲン化アルコールの沸点は、1 気圧(約 0.1MPa)において、通常 15℃以上程度であり、好ましくは 40～130℃程度、より好ましくは 50～120℃程度である。

ハロゲン化アルコールの具体例として、例えば、1,1,1-トリフルオロエタノール ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、沸点 74℃)、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、沸点 82℃)、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール
10 ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、沸点 110℃)、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、沸点 100℃)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノール ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、沸点 114℃)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オール ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CF}_3$ 、沸点 59℃) などのハイドロフルオロアルコールなどを例示できる。

- 15 これらの中では、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オールなどが好ましい。

(c)ハロゲン化エーテル

- 本発明において用いるハロゲン化エーテルの沸点は、1 気圧(約 0.1MPa)において、通常 15℃以上程度であり、好ましくは 25～110℃程度、より好ましくは 30
20 ～95℃程度である。ハロゲン化エーテルの中ではハイドロフルオロエーテル (HFE) が好ましい。

本発明において用いるハイドロフルオロエーテルは、沸点が 15℃以上であれば、特に制限されないが、HFE に含まれる炭素数は、通常 3 以上程度、好ましくは 3～7 程度、より好ましくは 3～6 程度である。

- 25 沸点が 15℃以上のハイドロフルオロエーテルとしては、例えば、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$ 、沸点 29℃)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$ 、沸点 37℃)、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 56℃)、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチル

エーテル ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ 、沸点 54°C)、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-
 1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 92°C)、
 1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル
 ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、沸点 70°C)、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル
 5 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、沸点
 86°C)、ノナフルオロブチルメチルエーテル ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、沸点 60°C)、ノナフル
 オロブチルエチルエーテル ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、沸点 78°C)、1-トリフルオロメチル-
 1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル($(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、沸点 29°C)、パー
 フルオロプロピルメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、沸点 34°C)、2,2,3,3,3-ペン
 10 タフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、沸点 46°C)、
 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル
 ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、沸点 72°C)、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオ
 ロメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、沸点 88°C)、1,1,2,3,3,3-ヘキサフル
 オロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロプロピルエーテル
 15 ($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 102°C)、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフ
 ルオロメチルメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、沸点 71°C) 等が挙げられ
 る。これらの中では、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、
 1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-
 1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチ
 ルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエー
 20 テル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、
 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルなどが好
 ましい。

ハイドロフルオロエーテル以外のハロゲン化エーテルとしては、例えば、パー
 25 フルオロプロピルエポキシド ($\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$) などのパーフルオロアルキルエポ
 キシド ; 1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル
 ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$)、1,2,2-トリフルオロエチレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロ
 ピルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) などの不飽和フルオロエーテルを挙げら
 れる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、難燃性であることが好ましい。しかしながら、ハロゲン含有化合物自身が、難燃性である必要は必ずしもなく、発泡剤としたときに難燃性となればよい。特に、プレミックスとした時に、難燃性となるようなハロゲン含有化合物が好ましい。この様なハロゲン含有化合物として、1,1,1-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテルなどを例示することができる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、HFC245fa および HFC365mfc との相溶性が高いことが好ましい。本発明において用いるハロゲン含有化合物は、合成樹脂の原料、特にポリオールとの相溶性が高いものが好ましい。例えば、ハロゲン含有化合物とポリオールとを 10 分程度振とうした後、0～25℃程度において 5 時間程度静置後も相分離しないハロゲン含有化合物が好ましい。ポリオールに対する相溶性が高く、HFC-245fa と HFC365mfc とともに相溶性が高いハロゲン含有化合物を用いると、ポリオールと発泡剤の混合物を開放系に置いた時の発泡剤のロスも低減できる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身単独で発泡剤として使用できる化合物も好ましい。即ち、それ自身が、低い熱伝導率を有し、且つ沸点が 15～90℃程度であるハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物の熱伝導率は、気体とした時に、1 気圧(約 0.1MPa)程度において、8～20mW/mK 程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテルなどを例示することができる。ハロゲン含有化合物自身が発泡剤である場合には、ハロゲン含有化合物を含む発泡剤の添加量は、HFC-245fa と HFC365mfc のみからなる発泡剤の添加量と同程度とすることができる。即ち、発泡剤中に占める HFC-245fa および HFC365mfc の割合を低下させることができる。よって、本発明の発泡剤とポリオールとを含むプレミックスの蒸気圧において、HFC245fa および

HFC365mfc の分圧の合計を低下させる効果がより大きくなる。また、実際に発泡させた場合、ハロゲン含有化合物自身が発泡剤として働き、発泡体中に凝縮物として残存したりする懸念がなくなる。

- 5 HFC245fa と HFC365mfc とハロゲン含有化合物との混合割合は、ハロゲン含有化合物の種類、用途、処方などに応じて任意に選択できるが、発泡剤の沸点、即ち蒸気圧が 1 気圧(約 0.1MPa)になる温度が、17～35℃程度になる割合が好ましく、18～30℃程度になる割合が特に好ましい。

ポリオール、HFC245fa、HFC365mfc、ハロゲン含有化合物などを含むプレミックスの沸点は、17℃～32℃程度になることが好ましい。

- 10 ハロゲン含有化合物を含む発泡剤とポリオールとの混合物(プレミックス)の蒸気圧は、特に制限されないが、通常 17～32℃程度、好ましくは 18～28 程度、より好ましくは 20～28℃程度である。

- 15 HFC-245fa、HFC365mfc とハロゲン含有化合物との混合割合は、特に制限されず、ハロゲン含有化合物の種類などに応じて適宜設定することができるが、3者の合計を 100 モルとした時に、ハロゲン含有化合物は、通常 50 モル未満程度、好ましくは 40 モル未満、より好ましくは 30 モル未満、特に好ましくは 25～30 モル程度である。本発明の発泡剤としては、プレミックスとした時の蒸気圧や燃焼性に問題がなければ、ハロゲン含有化合物を加えない混合物であってもよい。

- 20 ハロゲン含有化合物を含む場合、HFC-245fa と HFC365mfc の比率は、特に制限されないが、HFC-245fa と HFC365mfc の合計を 100 重量%とした時に、HFC-245fa:HFC365mfc=95～52 重量% : 5～48 重量%であり、特に好ましくは、HFC-245fa:HFC365mfc=90～50 重量% : 10～50 重量%である。

*相溶化剤

- 25 本発明の発泡剤は、更にグリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含んでいてもよい。即ち、本発明の発泡剤は、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとグリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物であってもよい。または、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンと沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物とグリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物であって

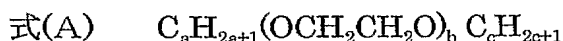
もよい。

- HFC245fa および HFC365mfc は、HCFC141b と比較するとポリオールへの溶解性が低い。グリコール系化合物とフッ素含有界面活性剤は、相溶化剤として作用するので、グリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を用いることにより、発泡剤のポリオールへの相溶性が改善される。相溶性が改善されるとプレミックスから発泡剤が揮発することによるロスを低下できるとともに、プレミックスの蒸気圧を低減できる。特にプレミックス中の HFC245fa の割合が高い場合はプレミックスの蒸気圧が高くなりやすいので、グリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を使用してプレミックスの蒸気圧を低減するのが好ましい。
- 即ち、燃焼性をさらに抑制するためには HFC245fa の割合を増加すればよいが、その場合は発泡剤、プレミックスともに蒸気圧が増加する方向となる。その場合、グリコール系化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を添加することにより、燃焼性をほとんど変えずに蒸気圧だけを低下させることができる。

* グリコール系化合物

- 本発明において用いるグリコール系化合物としては、例えば、エチレングリコール化合物、プロピレングリコール化合物などを例示することができる。

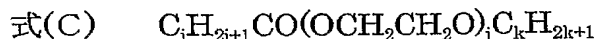
エチレングリコール化合物としては、以下の式(A)～式(C)で示される化合物などを例示することができる。



- [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4、b=1, 2, 3, 4、c=0, 1, 2, 3, 4]



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3, 4、f=0, 1, 2, 3, 4]および



- [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3, 4、k=0, 1, 2, 3, 4]

式(A)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールジプロピ

ルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールジブチル
 エーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチ
 ルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエ
 チルエーテル、ジエチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコール
 5 ジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコ
 ールジブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレン
 グリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエ
 チレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールプロピルエーテル、
 トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルエ
 10 ーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコール
 などを例示できる。

式(B)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレ
 ングリコールモノフォルメート、エチレングリコールジフォルメート、ジエチレ
 ングリコールモノフォルメート、ジエチレングリコールジフォルメート、トリエ
 15 チレングリコールモノフォルメート、トリエチレングリコールジフォルメート、
 エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチ
 レングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチ
 レングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、エチレ
 ングリコールモノプロピオネート、エチレングリコールジプロピオネート、ジエ
 20 チレングリコールモノプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、
 トリエチレングリコールモノプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピ
 オネートなどを例示できる。

式(C)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレ
 ングリコールメチルエーテルフォルメート、エチレングリコールエチルエーテル
 25 フォルメート、エチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、エチレング
 リコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテ
 ート、エチレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールメ
 チルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネー
 ト、エチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコー

ルメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネートなどを例示できる。

エチレングリコール系化合物としては、式（A）においてaおよびcが1以上であるジエーテル化合物、式（B）においてdおよびfが1以上であるジエステル化合物、式（C）においてkおよびiが1以上であるエーテルエステル化合物などが好ましく、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノnブチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジnブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどがより好ましく、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルエチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールn-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン

21

グリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコール t -ブチルエーテル、ジエチレングリコール n -ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルも好適に用
5 いることができる。

プロピレングリコール化合物としては、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ジプロピレングリコールモノエチル
10 エーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、2-メトキシ-1-プロパノール、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の化合物が挙げられ
15 る。特にトリプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテートが好ましい。

グリコール化合物としては、HFC245fa と HFC365mfc および/またはポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましい。例えば、HFC245fa、HFC365mfc、グリ
20 コール系化合物、ポリオールなどを含むプレミックスを 10 分程度振とうした後、0~25℃程度において 5 時間程度静置した後も相分離しないグリコール化合物が好ましい。HFC245fa と HFC365mfc および/またはポリオールとの相溶性の点においては、具体名を上述した化合物を好ましく使用できる。HFC-245fa と
25 HFC365mfc および/またはポリオールとの相溶性が高いグリコール化合物である程、ポリオール、発泡剤などを含むプレミックスを開放系に置いた時の発泡剤のロス(飛散量)を低減することができる。また、プレミックスの蒸気圧も低下できる。

グリコール化合物としては、難燃性のものが好ましい。しかしながら、グリコ

ール化合物が全く不燃である必要はなく、HFC-245fa と HFC365fmc との混合物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。グリコール化合物としては、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有していることが好ましいが、プレミックスとした時に、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有している限り、グリ

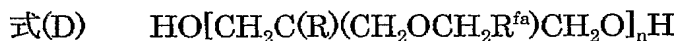
5 コール化合物の難燃性は、特に制限されない。なお、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性とは、1 気圧、20℃で液体の化合物の発火点が 100℃以上程度で、引火点が 70℃以上程度であることを意味する。難燃性のグリコール化合物を用いると、発泡剤を難燃性に保ち、現場での発泡時に要求される難燃性を維持できる。例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの引火点は 110℃

10 であり、エチレングリコールジアセテートの引火点は 96℃であり、ともに 20℃において液体である。従って、これらのグリコール化合物は、危険物第 4 類、3 石以上の難燃性を有している。

本発明において用いるグリコール化合物の沸点は、特に制限されないが、通常 85～300℃程度であり、好ましくは 120～250℃程度である。

15 * フッ素含有界面活性剤

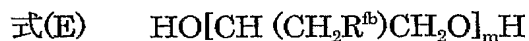
本発明において用いるフッ素含有界面活性剤としては、例えば、以下の式(D)～式(F)で示される化合物などを例示することができる。



[式中、n は 3～30 であり、

20 R^{fa} は、 $-(\text{CF}_2)_a \cdot \text{H}$ ($a'=1\sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_b \cdot \text{F}$ ($b'=1\sim 8$) を示し、

R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は 3～30 であり、

R^{fb} は、 $-(\text{CF}_2)_c \cdot \text{H}$ ($c'=1\sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_d \cdot \text{F}$ ($d'=1\sim 8$) を示す]、

25 式(F) $\text{R}^1\text{O}[\text{CH(R}^0)(\text{CH}_2)_{\text{la}}\text{O}]_{\text{lb}}\text{R}^2$

[式中、 R^0 は、H または CH_3 を示し、

R^1 は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

R^2 は、H または低級アルキル基を示し、 $\text{la}=1\sim 3$ 、 $\text{lb}=4\sim 15$ である]。

一般式(D)において、n は通常 3～30 程度であり、好ましくは 3～10 程度であ

る。R^{fa}は、-(CF₂)_a・H (a'=1~8)または -(CF₂)_b・F (b'=1~8)を示す。a'は1~4が好ましく、b'は1~4が好ましい。Rは、水素原子または低級アルキル基を示す。Rで示される低級アルキル基の炭素数は、通常1~4程度であり、好ましくは1~2程度である。

- 5 式(D)で示される化合物としては、HO[CH₂C(CH₃)(CH₂OCH₂CF₃)CH₂O]₇H、HO[CH₂C(CH₃)(CH₂OCH₂C₄F₈H)CH₂O]₆Hなどが好ましい。

一般式(E)において、mは通常3~30程度であり、好ましくは3~10程度である。R^{fb}は、-(CF₂)_c・H (c'=1~8) または -(CF₂)_d・F (d'=1~8)を示す。c'は1~4が好ましく、d'は1~4が好ましい。

- 10 一般式(E)で示される化合物としては、HO[CH(CH₂C₄F₉)CH₂O]₆H、HO[CH(CH₂C₂F₅)CH₂O]₆Hなどが好ましい。

一般式(F)において、nは、通常1~3程度であり、1~2程度が好ましい。mは、通常4~15程度であり、好ましくは4~10程度である。R¹は、F含有アルキルまたはその置換体を示す。R¹で示されるF含有アルキルの炭素数は、通常10~20程度であり、好ましくは12~18程度である。R¹で示されるF含有アルキルのフッ素原子の数は、通常10~40程度であり、好ましくは12~34程度である。

- 15 R²は、Hまたは低級アルキル基を示す。R²で示される低級アルキル基の炭素数は、通常1~2程度である。

- 20 一般式(F)で示される化合物としては、例えば、ダイキン工業株式会社製のユニダイン DS-401, DS-403 ; デュポン社製のゾニール FSO, FSNなどを例示できる。

- 25 フッ素含有界面活性剤としては、HFC-245fa と HFC365mfc および/またはポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましい。例えば、HFC-245fa と HFC365mfc とフッ素含有界面活性剤とポリオールとを含むプレミックスを10分程度振とうした後、0~25℃程度において5時間程度静置した後も相分離しないフッ素含有界面活性剤が好ましい。HFC-245fa と HFC365mfc および/またはポリオールとの相溶性が高いフッ素含有界面活性剤である程、ポリオールと発泡剤とを含むプレミックスを開放系に置いた時の発泡剤のロス、即ち発泡剤の飛散量を低減することができる。

フッ素含有界面活性剤としては、難燃性のものが好ましい。しかしながら、フッ素含有界面活性剤が全く不燃である必要はなく、HFC-245fa と HFC365mfc との混合物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。フッ素含有界面活性剤は、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有していることが好ましいが、

5 プレミックスの状態とした時に、危険物第 4 類、3 石以上程度の難燃性を有している限り、フッ素含有界面活性剤の難燃性は、特に制限されない。難燃性のフッ素含有界面活性剤を用いると、発泡剤を難燃性に保ち、現場での発泡時に要求される難燃性を維持できる。

本発明において用いるフッ素含有界面活性剤の沸点は、特に制限されないが、

10 通常 100～300℃程度であり、好ましくは 120～250℃程度である。

発泡剤中の HFC-245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。例えば、HFC245fa、HFC365mfc、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤、ポリオールなどを含むプレミックスの 40℃程度における蒸気圧が、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、通常 95%以下程度であり、好ましくは 70～90%程度であり、より好ましくは 70～85%程度となるように HFC-245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤との比を設定するのが好ましい。より具体的な例を

15 挙げると、(a) グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤：A重量部、(b)HFC-245fa と HFC365mfc の合計：B重量部および(c)ポリオール：C重量部からなるプレミックスの場合、前記(a)～(c)を含むプレミックスの蒸気圧が、40℃程度において、(b)HFC-245fa と HFC365mfc の合計：B重量部および(c)ポリオール：C重量部からなるプレミックスの蒸気圧に対して、95%以下程度、好ましくは 90%以下程度、より好ましくは 85%以下程度となるように HFC-245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤との比を設定するのが好ましい。なお、蒸気圧の比の測定には、ポリオール 100 重量部に対して、HFC-245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤の合計量が、20～70 重量部程度であるプレミックスを用いる。

20

25

または、HFC-245fa、HFC365mfc、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤、ポリオールなどを含むプレミックスの沸点、即ちプレミックスの蒸気圧が1気圧(約0.1MPa)になる温度が、通常15℃以上程度、好ましくは17～35℃程度、より好ましくは18～30℃程度になるように、HFC-245fa、HFC365mfc、

5 グリコール化合物、フッ素含有界面活性剤などの混合比を設定すればよい。

グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含む本発明の発泡剤において、HFC-245fa と HFC365mfc の配合量の合計は、HFC-245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤との総量に対して、通常 50 重量%以上程度、好ましくは 65～99 重量%程度、より好ましくは 75～98 重量%
10 程度である。なお、HFC365mfc と HFC245fa を発泡剤とするプレミックスの蒸気圧や燃焼性に問題がなければグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤は、加えなくてもよい。

HFC245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む発泡剤における HFC245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤の混合割合は、発泡剤の沸点が、17～35℃程度になる割合が好ましく、18～30℃になる割合がより好ましい。

HFC245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む発泡剤における HFC-245fa と HFC365mfc との混合比率は、HFC-245fa と HFC365mfc の合計を 100 重量%とした時に、HFC-245fa:HFC365mfc
20 = 90～54 重量%：10～46 重量%であり、特に好ましくは、HFC-245fa:HFC365mfc=80～60 重量%：20～40 重量%である。

更に、ハロゲン含有化合物を含む場合、即ち、ハロゲン含有化合物と HFC245fa と HFC365mfc とグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む発泡剤における HFC-245fa と HFC365mfc との混合比率は、HFC-245fa と
25 HFC365mfc の合計を 100 重量%とした時に、HFC-245fa:HFC365mfc=95～52 重量%：5～48 重量%であり、特に好ましくは、HFC-245fa:HFC365mfc=90～50 重量%：10～50 重量%である。

以上のように、本発明の発泡剤としては、HFC245fa と HFC365mfc の混合物をベースとしてプレミックスとした場合に、プレミックスの気相成分が不燃性となるように各成分の混合比を調製したものが好ましい。また、プレミックスの蒸
30

気圧を下げたり燃焼性を改善するために、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコール、ハイドロフルオロエーテルなどのハロゲン含有化合物を加えることができる。さらに、ハロゲン含有化合物の有無に関係なく、相溶化剤であるグリコール化合物、フッ素含有界面活性剤またはその両者を発泡剤に加えることができる。

- 5 本発明の発泡剤の使用量は、組成などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール 100 重量部に対して、HFC-245fa と HFC365mfc の合計量が、通常 1～60 重量部程度、好ましくは 10～50 重量部程度、より好ましくは 20～45 重量部程度である。

- 10 本発明の発泡剤は、沸点が 15℃より低い低沸点発泡剤を含んでいてもよい。低沸点発泡剤としては、例えば、1,1,1,2-テトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素；空気、窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスなどを例示できる。低沸点発泡剤であるハロゲン化炭化水素としては、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパンも例示できる。これらの発泡剤は、発泡時にプレミックスに混合されて使用されることが多い。他の低沸点発泡剤を使用する場合、HFC245fa と HFC365mfc の総
15 量の割合は、20 重量%以上程度、特に 40 重量%以上程度が好ましい。

- 本発明の発泡剤は、水を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、単独使用しても良く、水と併用してもよい。多くの場合、混合発泡剤は、水と併用される。これは、水を加えることにより発泡時に炭酸ガスが生成し、炭酸ガスが発泡に寄与するためである。しかし、多量に水を加えすぎると、発泡体の断熱性能等を低下させるおそれがある。水の添加量は、HFC-245fa、HFC365mfc と水の総量に
20 対して、通常 60 モル%以下程度である。上記のような範囲内とすることによって、より確実に高断熱性発泡体を製造することができる。

- また、本発明の発泡剤は、必要に応じて、分解抑制剤を配合していてもよい。分解抑制剤としては、例えばニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物；
25 α-メチルスチレン、p-イソプロペニルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソブレン、2,3-ジメチルブタジエンなどの脂肪族不飽和炭化水素；1,2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどのエポキシ化合物；p-t-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのフェノール化合物；クロロ酢酸イソプロピルエステルなどのクロロ酢酸エステル化合物などを好まし

いものとして例示できる。

分解抑制剤の配合割合は、抑制剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、本発明の有機化合物系発泡剤 100 重量部に対して、通常 0.05～5 重量部程度である。分解抑制剤は、予め有機化合物系発泡剤と混合しておいても良く、または発泡時に別々に添加しても良い。

5

*その他の原料

ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造するために使用するその他の原料としては、公知のものを使用することができる。これらのものとしては、以下のものを例示することができる。

10

ポリイソシアネート化合物としては、例えば「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック 71～98 頁、日刊工業新聞社」に記載されている、脂肪族系、脂環族系、芳香族系等の有機イソシアネートをいずれも使用することができる。最も一般的に使用されているポリイソシアネートとしては、主に 2, 4-トリレンジイソシアネート (2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート (2, 6-TDI) 等があり、主に 2, 4-TDI / 2, 6-TDI の重量比が 80 / 20 の混合物や 65 / 35 の混合物として使用されている。また、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合物をホスゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (粗製-MDI) も使用されている。

15

ポリオールとしては、例えば、「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック 99～117 頁、日刊工業新聞社」等に記載されているポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等を使用することができる。

20

これらの内で、ポリエーテルポリオールは、活性水素原子を持つ開始剤とアルキレンオキシドとの反応によって得ることができる。例えば、開始剤としてエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、メチルグルコジット、トリレンジアミン、ソルビトール、

25

しょ糖などを使用し、アルキレンオキシドとして、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどを使用して、両者を反応させて得られる官能基数が 2～8 で水酸基価が 300～800 mg KOH / g 程度のものを例示することができる。

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸とグリコール若しくはトルオー

ルとの脱水縮合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール、カプロラクタムの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルおよびポリカーボネートジオールなどのうち、官能基数が2～4で水酸基価が250～500mg KOH/g程度のものを例示することができる。

- 5 触媒としては、3級アミン、有機金属化合物等やそれらの混合物を使用することができる。通常はポリオール100重量部に対して、0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度の触媒を使用する。

- 10 触媒として使用できる3級アミンとしては、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルヘキサネー1, 6 -ジアミンなどのジアミン類；トリエチレンジアミン、1, 2 -ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類；ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン類等が挙げられる。また、有機金属化合物としては、スターナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなどが挙げられる。

- 15 ポリウレタン発泡体を製造するためのその他の添加剤のうち、整泡剤としてシリコーン系界面活性剤、上述した以外の含フッ素界面活性剤等が使用され、具体的には、ポリシロキサネーポリアルキレンブロックコポリマー、メチルポリシロキサネをベースにした界面活性剤などを使用することができる。整泡剤は、通常は、ポリオール100重量部に対して、0.1～10重量部程度用いることができる。
- 20

*製造方法

- 本発明の製造方法は、発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造する方法であって、上述したような本発明の発泡剤を用いる限り特に制限されない。
- 25 本発明の製造方法では、予め発泡剤とポリオールとを混合してプレミックスとしてもよい。

本発明の合成樹脂発泡体の製造方法では、上記した特定の発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させることによってポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を得ることができる。

ポリオールとポリイソシアネート化合物との配合割合については、適宜決めれば良いが、通常、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基 1 当量に対して、ポリオール中の活性水素が 1 ～ 3 当量程度となるように配合することが適当である。

- 5 製造条件は、常法に従えば良く、原料を均一に混合できる装置であれば、如何なるものを用いても良いが、例えば、ミキサー、発泡機などを用いて、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、発泡剤、触媒、その他の添加剤などの各原料をよく混合して、成形することによって、目的とする発泡体とすることができる。発泡剤及びその他の添加剤は、通常、ポリオール成分に予め溶解してプレミックス
- 10 スとして用いることによって、均一な発泡体を得易くなるが、これに限定されるものではなく、ポリイソシアネート化合物に予め溶解することもできる。

本発明で用いる発泡剤は、オゾン層を破壊する危険性がないか、または危険性が低い。特に、塩素原子および臭素原子を含まないハロゲン含有化合物を用いる場合には、オゾン層を破壊する危険性が全くない。

- 15 本発明で用いる発泡剤は、地球温暖化への影響が小さい。

本発明の発泡剤は、ポリオールとの相溶性に優れたものである。特に、グリコール化合物および/またはフッ素含有界面活性剤を含む発泡剤は、ポリオールとの相溶性が極めて優れたものである。

- 20 本発明で用いるプレミックスは、不燃性で適度な沸点を有する。特に、グリコール化合物、フッ素含有界面活性剤またはハロゲン含有化合物を含む発泡剤とポリオールとを含むプレミックスを用いると、HFC245fa または HCF365mfc となる発泡剤とポリオールとを含むプレミックスに比して、プレミックスを開放系においたときの発泡剤のロスも低減することができる。

- 25 本発明の発泡剤の存在下に、各原料成分を反応させることによって、HFC245fa または HCF365mfc を単独で発泡剤として用いた場合と同等の優れた断熱性、機械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

なお、以下の実施例において用いたポリオールおよび発泡剤は次のとおりであ

る。

ポリオールA：フタル酸にグリコールを反応させた水酸基価 300mg KOH/g
のポリエステルポリオール

ポリオールB：トリレンジアミンにプロピレンオキシドを反応させた水酸基価 4
5 40 mg KOH/g のポリエーテルポリオール

ポリオールC：ショ糖にプロピレンオキシドを反応させた水酸基価 550mg KO
H/g のポリエーテルポリオール

発泡剤（イ）：1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン 沸点 15℃

10 発泡剤（ロ）：1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン／1, 1, 1, 3,
3-ペンタフルオロブタン（90／10重量%）、沸点17℃、不燃性

発泡剤（ハ）：1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン／1, 1, 1, 3,
3-ペンタフルオロブタン（70／30重量%）、沸点22℃、不燃性

発泡剤（ニ）：1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン／1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタ
ン（60重量部／40重量部） 沸点 23℃

15 発泡剤（ホ）：1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン／1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタ
ン（60重量部／40重量部）およびジエチレングリコールモノエチルエーテルア
セテート（7重量部） 沸点 27℃

20 発泡剤（ヘ）：1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン／1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタ
ン（60重量部／40重量部）および $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}]_7\text{H}$ （7
重量部） 沸点 25℃

発泡剤（ト）：1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン／1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタ
ン／1,1,2,2-テトラフルオロメチルエーテル（60重量部／15重量部／25重量
部）およびジエチレングリコールモノエチルエーテル（7重量部） 沸点 27℃

試験例1：ポリオールとの相溶性

25 容量50mlのスクリュウ栓付ガラス瓶に、上記発泡剤（イ）～（二）のい
ずれか10gと、ポリオールA、BまたはC 20gとを合計30gを入れ、振とう
機で10分間振とうした後、25℃、1時間静置し、分離の有無を肉眼にて確認し
た。表1に結果を示す。なお、判定は次の基準でおこなった。

(i)；均一溶解し、分離なし。(ii)；分離しないが均一になり難い。(iii)；分離。

表 1

ポリオール	比較例	本発明の発泡剤					
	発泡剤 (イ)	発泡剤 (ロ)	発泡剤 (ハ)	発泡剤 (ニ)	発泡剤 (ホ)	発泡剤 (ヘ)	発泡剤 (ト)
A	(ii)	(ii)	(ii)	(ii)	(i)	(i)	(i)
B	(ii)	(ii)	(ii)	(ii)	(i)	(i)	(i)
C	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)	(i)

表 1 の結果から明らかなように、本発明相溶化剤を加えることにより相溶性が改善され安定したプレミックスを形成することが確認された。また、HFC245fa

5 と HFC365mfc の混合発泡剤でも均一になることが分かった。

参考例 1 燃焼性試験

1 2 L ガラス製フラスコに、HFC245fa と HFC365mfc の混合ガス(重量組成で 65/35)を、空気と混合ガスの体積比 94 : 6 で 1 気圧になるように調整した。ガス温度は 25℃にした。フラスコの中に置いた 1 mm 径のタングステン線電極（電
10 極間距離 6.4mm）に 15KV、30mA のスパークを 0.4sec 飛ばした。その際のフラスコの頭頂部での炎の広がりを中心から上方に 90℃以内であった。これにより不燃性の組成であると認定した。

同様に、HFC245fa と HFC365mfc の混合ガス(重量組成で 65/35)を、空気と混合ガスの体積比 91.4 : 8.6 で 1 気圧、25℃になるように調整した。この場合も、
15 上記と同様の試験により不燃性であると認められた。

一方、HFC245fa と HFC365mfc の混合ガス(重量組成で 55/45)を、空気と混合ガスの体積比 92.9 : 7.1 で、1 気圧、25℃になるように調整した。この場合は、炎の広がりが 90℃以上となるのが観測されたので、可燃性の組成であることが分かった。

20 参考例 2

液体の HFC245fa 5g と HFC365mfc 7.5g を 50cc のガラス瓶にいれパラフィン紙で蓋をし攪拌しながら 25℃で 15 分おいた。その後、気相部をサンプリングしてガスクロマトグラフィーで測定したところ HFC245fa と HFC365mfc の重量組成比は 62 : 38 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に

記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃であった。

比較例 1

- ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 4g と HFC365mfc 6g を加え、参考例 2 と同様にして、気相部の組成を測定した。HFC245fa と HFC365mfc の重量組成比は、54 : 46 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、可燃性を示した。

実施例 2

- ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 5g と HFC365mfc 5g を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa と HFC365mfc の重量組成比は、65 : 35 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

実施例 3

- ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 5g と HFC365mfc 5g とジエチレングリコールモノエチルアセテート 0.7 g を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa と HFC365mfc の重量組成比は 65 : 35 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

実施例 4

- ポリオール A を含むシステム液 25g に、発泡剤(ト)を HFC245fa と HFC365mfc と 1,1,2,2-テトラフルオロメチルエーテルの合計が 10g となり、ジエチレングリコールモノエチルエーテルが 0.7 g となる量を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する HFC365mfc と 1,1,2,2-テトラフルオロメチルエーテルの合計の重量組成比は、76 : 24 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

実施例 5

ポリオール A を含むシステム液 25g に発泡剤(へ)を、HFC245fa と HFC365mfc の合計が 10g となり、 $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}]_7\text{H}$ が 0.7 g となる量を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する

HFC365mfc の重量組成比は、73 : 27 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

実施例 6

- 5 ポリオール B を含むシステム液 25g に HFC245fa 5g と HFC365mfc 5g を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する HFC365mfc の重量組成比は、62 : 38 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

比較例 2

- 10 ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 4.4g と HFC365mfc 5.6g を加え、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する HFC365mfc の重量組成比は、58 : 42 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、可燃性を示した。

実施例 7

- 15 ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 5.1g と HFC365mfc 4.9g を加え、温度を 40℃にした以外は、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する HFC365mfc の重量組成比は、65.5 : 34.5 であった。この組成と同じ組成のガスについて、測定温度を 40℃にした以外は参考例 1 と同様の方法で燃焼性を測定したところ、不燃性を示した。

比較例 3

- 20 ポリオール A を含むシステム液 25g に HFC245fa 4.6g と HFC365mfc 5.4g を加え、温度を 40℃にした以外は、参考例 2 と同様にして気相部の組成を測定した。HFC245fa に対する HFC365mfc の重量組成比は、60 : 40 であった。この組成と同じ組成のガスについて、参考例 1 に記載の方法で燃焼性を測定したところ、可燃性を示した。

- 25 実施例 8 ~ 12 及び比較例 4

発泡体の製造

ポリオール B 100 重量部に対して、シリコーン系整泡剤 1.5 重量部、水 1 重量部、触媒として N, N, N', N' - テトラメチルヘキサネー 1, 6 - ジアミンをライズタイム 70 秒とするための必要量、および発泡剤を混合し、激しく攪

拌した。このプレミックスと粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（日本ポリウレタン工業製 MR-100）112重量部とを混合、激しく攪拌して発泡させ、硬質ポリウレタン発泡体を得た。なお、発泡剤の使用量は、発泡体のコア密度が $25 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ となるよう調整した。用いたプレミックスの気相組成と同じ組成のガスを実施例1の方法で測定したところ全て不燃性を示した

5 じ組成のガスを実施例1の方法で測定したところ全て不燃性を示した

得られた発泡体について、発泡1日後、 -20°C 又は 25°C で1週間エージングした後の物理的性質の測定結果を表2に示す。なお、発泡体の評価方法は、JIS A 9514に準じた。

10

表2

		比較例4	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
発泡剤種類		イ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト
発泡剤量		35	36	36.4	39.6	39.6	40
発泡 1日後	密度 kg/m^3	25	25	25	25	25	25
	熱伝導率 $\text{mW/m}\cdot\text{K}$	23.4	23.4	23.5	23.6	23.5	23.2
	圧縮強度 kg/m^2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.78	1.8
-20°C 1週間	寸法変化率(%)	-8.3	-8.5	-8.6	-8.6	-8.7	-8.4
	熱伝導率変化率(%)	+5.2	+4.7	+4.5	+4.0	+4.5	+4.5
	強度変化率(%)	-22.2	-21.5	-20.0	-18.0	-20.0	-19
25°C 1週間	寸法変化率(%)	-1.9	-1.7	-1.6	-1.5	-1.7	-1.5
	熱伝導率変化率(%)	+9.4	+7.7	+6.3	+5.5	+6.0	+6
	強度変化率(%)	-3.0	-5.0	-7.0	-6.5	-7.5	-6.7

表2の結果から明らかなように、本発明の混合発泡剤を用いることによって、優れた特性を持つポリウレタン発泡体を得ることができることが確認された。即ち、本発明の発泡剤を用いると HFC-245fa を単独で用いた場合と同程度の熱伝導率および圧縮強度を有する発泡体を得ることができた。また、熱伝導率変化率および強度変化率についても、HFC-245fa を単独で用いた場合と同程度の値を示した。

15

参考例3

「非定常熱線法」で、 50°C において測定した各発泡剤成分の気体状態、1気圧における熱伝導率を示す。

20

HFC245fa : 15.2 mW/mK

H F C 3 6 5 m f c : 1 5 . 5 m W / m K

産業上の利用可能性

- 5 本発明の発泡剤の存在下に、各原料成分を反応させることによって、HFC245fa
または HCF365mfc を単独で発泡剤として用いた場合と同等の優れた断熱性、機
械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて
ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造する方法におい
て、発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン51～90重量%と
5 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン49～10重量%とからなる混合物を使用
することを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。
2. 発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン60～80重量%と
1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン40～20重量%とからなる混合物である
請求項1に記載の方法。
- 10 3. 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン51～90重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフル
オロブタン49～10重量%とからなる混合物であるポリウレタンまたは
ポリイソシアヌレート用発泡剤。
4. 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン60～80重量%と 1,1,1,3,3-ペンタフル
オロブタン40～20重量%とからなる混合物である請求項3に記載の発
15 泡剤。
5. 発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて
ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートが発泡体を製造する方法におい
て、
前記発泡剤として、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフ
20 ルオロブタンとを含む混合物を使用し、
前記発泡剤とポリオールとを含むプレミックスを調製する工程を有し、
得られるプレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパ
ン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃において1.5以上である
発泡体の製造方法。
- 25 6. プレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン
/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃において1.7以上である請
求項5に記載の発泡体の製造方法。
7. 発泡剤として、更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハ
ロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であっ

て沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を含む混合物を使用する請求項 5 または 6 に記載の発泡体の製造方法。

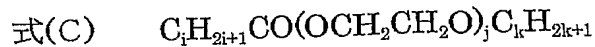
8. 得られたプレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックス中の発泡剤の重量組成比及び HFC245fa/HFC365mfc 重量組成比を変えずに沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を除いたプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 7 に記載の発泡体の製造方法。

9. 沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)～(C)に示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 7 に記載の発泡体の製造方法：

- (A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ 1-ペンテン、パーフルオロ 1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ 1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノフルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび 2-ブロモブタンからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、
- (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ 2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化アルコール、並びに

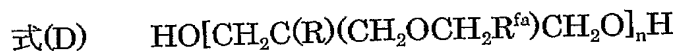
- (C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエチレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。
- 10 1 0. 発泡剤として、更にグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物を使用する請求項 5 に記載の発泡体の製造方法。
- 15 1 1. 得られたプレミックスの 40℃における蒸気圧が、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 10 に記載の発泡体の製造方法。
- 25 1 2. グリコール化合物が、以下の式(A)~(C)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 10 に記載の発泡体の製造方法：
- 式(A) $C_aH_{2a+1}(OCH_2CH_2O)_bC_cH_{2c+1}$
- [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, 4, c=0, 1, 2, 3, 4]、
- 式(B) $C_dH_{2d+1}CO(OCH_2CH_2O)_eCO C_fH_{2f+1}$

[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3, 4、f=0, 1, 2, 3, 4]、
および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3, 4、k=0, 1, 2, 3, 4]。

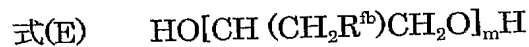
- 5 1 3. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)~(F)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項10に記載の発泡体の製造方法：



[式中、n は3~30であり、

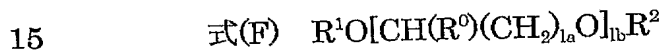
10 R^{fa} は、 $-(\text{CF}_2)_{a'}\cdot\text{H}$ ($a'=1\sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_{b'}\cdot\text{F}$ ($b'=1\sim 8$) を示し、

R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は3~30であり、

R^{fb} は、 $-(\text{CF}_2)_{c'}\cdot\text{H}$ ($c'=1\sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_{d'}\cdot\text{F}$ ($d'=1\sim 8$) を示す]、



[式中、 R^0 は、H または CH_3 を示し、

R^1 は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

R^2 は、H または低級アルキル基を示し、 $1a=1\sim 3$ 、 $1b=4\sim 15$ である]。

- 20 1 4. 発泡剤として、更に、(i) ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物と
(ii) グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物を使用する請求項5に記載の発泡体の製造方法。

- 25 1 5. 得られたプレミックスの40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから
(i) 沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii) グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は同じ重量組成比のプレミックスの40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項14に記載の発泡体の製造方法。

- 1 6. 沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)~(C)に示される化

合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項14に記載の発泡体の製造方法：

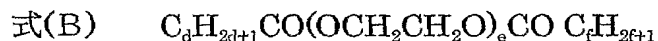
- (A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノフルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび2-ブロモブタンからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、
- (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化アルコール、並びに
- (C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチ

ルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメ
 チル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロ
 ピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメ
 チルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオ
 5 ロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチ
 ルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオ
 ロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチル
 メチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオ
 ロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエ
 10 チレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記
 載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。

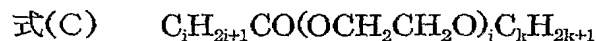
1 7. グリコール化合物が、以下の式(A)～(C)で示される化合物からなる群から
 選択される少なくとも1種である請求項 1 4 に記載の発泡体の製造方法：



15 [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, 4, c=0, 1, 2, 3, 4]、

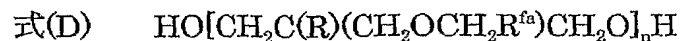


[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, 4, f=0, 1, 2, 3, 4]、
 および



20 [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, 4, k=0, 1, 2, 3, 4]。

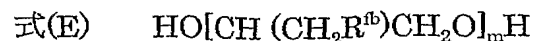
1 8. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)～(F)で示される化合物からなる群
 から選択される少なくとも1種である請求項 1 4 に記載の発泡体の製造方
 法：



25 [式中、n は 3～30 であり、

R^{fa} は、 $-(CF_2)_{a'} \cdot H$ ($a'=1\sim 8$)または $-(CF_2)_{b'} \cdot F$ ($b'=1\sim 8$)を示し、

R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は 3～30 であり、

R^{fb} は、 $-(CF_2)_c \cdot H$ ($c=1\sim 8$) または $-(CF_2)_d \cdot F$ ($d=1\sim 8$) を示す],

式(F) $R^1O[CH(R^0)(CH_2)_{la}O]_{lb}R^2$

[式中、 R^0 は、H または CH_3 を示し、

R^1 は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

5 R^2 は、H または低級アルキル基を示し、 $la=1\sim 3$ 、 $lb=4\sim 15$ である]。

1 9. ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート用発泡剤であって、

1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含み、

10 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスとしたときに、プレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃において 1.5 以上となる発泡剤。

2 0. 前記 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃で 1.7 以上である請求項 1 9 に記載の発泡剤。

15 2 1. 更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物であって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を含む請求項 1 9 に記載の発泡剤。

2 2. 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスとしたときに、前記プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックス中の発泡剤の重量組成比及び HFC245fa/HFC365mfc 重量組成比を変えずに沸点が 15℃
20 以上のハロゲン含有化合物を除いたプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して 95%以下である請求項 2 1 に記載の発泡剤。

2 3. 沸点 15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)～(C)に示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 2 1 に記載の発泡剤：

25 (A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペン

- タン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、
 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン、
 1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノフルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび2-ブロモブタンからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、
- (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化アルコール、並びに
- (C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチル

メチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエチレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。

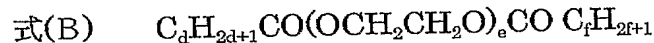
5 24. 更に、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含む請求項 19に記載の発泡剤。

25. ポリオールと発泡剤とを含むプレミックスとしたときに、
前記プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスからグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 24に記載の発泡剤。

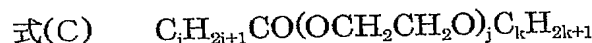
10 26. グリコール化合物が、以下の式(A)～(C)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 24に記載の発泡剤：



15 [式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, 4, c=0, 1, 2, 3, 4]、

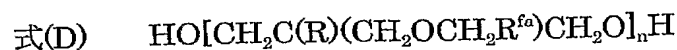


[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, 4, f=0, 1, 2, 3, 4]、
および



20 [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, 4, k=0, 1, 2, 3, 4]。

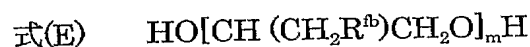
27. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)～(F)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 24に記載の発泡剤：



[式中、n は 3～30 であり、

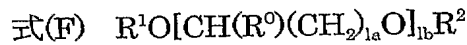
25 R^{fa} は、 $-(CF_2)_{a'} \cdot H$ ($a'=1 \sim 8$) または $-(CF_2)_{b'} \cdot F$ ($b'=1 \sim 8$) を示し、

R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は 3～30 であり、

R^{fb} は、 $-(CF_2)_{c'} \cdot H$ ($c'=1 \sim 8$) または $-(CF_2)_{d'} \cdot F$ ($d'=1 \sim 8$) を示す]、



[式中、 R^0 は、H または CH_3 を示し、

R^1 は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

R^2 は、H または低級アルキル基を示し、 $1a=1\sim3$ 、 $1b=4\sim15$ である]。

- 5 28. 更に、(i) ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物であって沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物と

(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む請求項19に記載の発泡剤。

- 10 29. ポリオールと発泡剤とを含むプレミックスとしたときに、前記プレミックスの40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから(i)沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は同じ重量組成比のプレミックスの40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項28に記載の発泡剤。

- 15 30. 沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)～(C)に示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項28に記載の発泡剤：

(A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフ

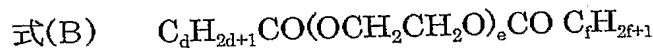
ルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノフルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび2-ブロモブタンからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、

- 5 (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化アルコール、並びに
- 10 (C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル
- 15 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエチレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。
- 20
- 25

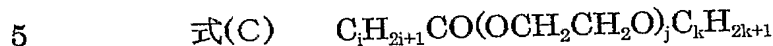
- 3 1. グリコール化合物が、以下の式(A)~(C)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項28に記載の発泡剤：



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4、b=1, 2, 3, 4、c=0, 1, 2, 3, 4]、

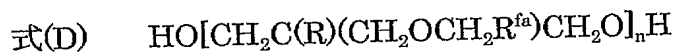


[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3, 4、f=0, 1, 2, 3, 4]、
および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3, 4、k=0, 1, 2, 3, 4]。

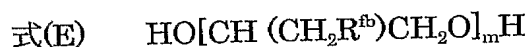
3 2. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)~(F)で示される化合物からなる群
から選択される少なくとも1種である請求項28に記載の発泡剤：



10 [式中、n は3~30であり、

R^{fa} は、-(CF₂)_a・H (a'=1~8) または -(CF₂)_b・F (b'=1~8) を示し、

R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は3~30であり、

15 R^{fb} は、-(CF₂)_c・H (c'=1~8) または -(CF₂)_d・F (d'=1~8) を示す]、



[式中、R⁰ は、H または CH₃ を示し、

R¹ は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

R² は、H または低級アルキル基を示し、la=1~3、lb=4~15 である]。

20 3 3. 発泡剤とポリオールとを含むプレミックスであって、

発泡剤が、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンと 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンとを含む混合物であり、プレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン/1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃で 1.5 以上であるプレミックス。

25 3 4. プレミックスの気相組成における 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン /1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンの重量比が、25℃で 1.7 以上である請求項33に記載のプレミックス。

3 5. 発泡剤として、更に、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールおよびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも1種の化合物で

あって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物を含む混合物を用いる請求項 3 3 に記載のプレミックス。

5 3 6. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックス中の発泡剤の重量組成比及びHFC245fa/HFC365mfc重量組成比を変えずに沸点が15℃以上のハロゲン含有化合物を除いたのプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 3 5 に記載のプレミックス。

3 7. 前記の沸点 15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)～(C)に示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項 3 5 に記載のプレミックス：

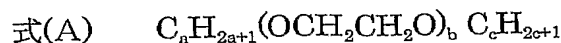
- 10 (A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パーフルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、15 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノフルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび2-ブロモブタンからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、
- 20 25 (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化アルコール、並びに

(C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルメチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエチレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。

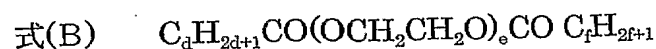
38. 発泡剤として、更に、グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤を含む混合物を用いる請求項33に記載のプレミックス。

39. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスからグリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項38に記載のプレミックス。

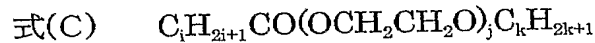
40. グリコール化合物が、以下の式(A)~(C)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項38に記載のプレミックス：



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, 4, c=0, 1, 2, 3, 4]、

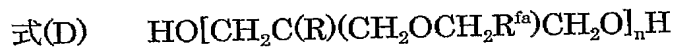


[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3, 4、f=0, 1, 2, 3, 4]、
および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3, 4、k=0, 1, 2, 3, 4]。

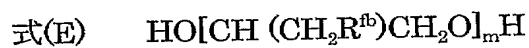
- 5 4 1. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)～(F)で示される化合物からなる群
から選択される少なくとも 1 種である請求項 3 8 に記載のプレミックス：



[式中、n は 3～30 であり、

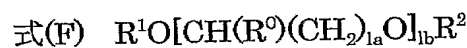
R^{fa} は、-(CF₂)_a·H (a'=1～8) または -(CF₂)_b·F (b'=1～8) を示し、

10 R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は 3～30 であり、

R^{fb} は、-(CF₂)_c·H (c'=1～8) または -(CF₂)_d·F (d'=1～8) を示す]、



15 [式中、R⁰ は、H または CH₃ を示し、

R¹ は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、

R² は、H または低級アルキル基を示し、1a=1～3、1b=4～15 である]。

- 4 2. 発泡剤として、更に、(i) ハロゲン化炭化水素、ハロゲン化アルコールお
よびハロゲン化エーテルからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物
20 であって沸点が 15℃以上のハロゲン含有化合物と
(ii) グリコール化合物及び/又はフッ素含有界面活性剤とを含む混合物を用い
る請求項 3 3 に記載のプレミックス。

- 4 3. プレミックスの 40℃における蒸気圧が、前記プレミックスから(i)沸点が
15℃以上のハロゲン含有化合物と(ii)グリコール化合物及び/又はフッ素含有
25 界面活性剤とを除いた以外は前記プレミックスと同じ重量組成比のプレミ
ックスの 40℃における蒸気圧に対して、95%以下である請求項 4 2 に記載
のプレミックス。

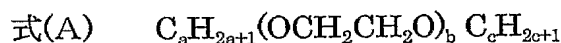
- 4 4. 前記の沸点 15℃以上のハロゲン含有化合物が、以下の(A)～(C)に示され
る化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項

4 2に記載のプレミックス：

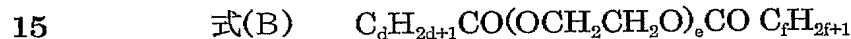
- 5 (A) 3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロ 1-ヘキセン、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオ
 5 ロ-1-ペンテン、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロヘキセン、パー
 フルオロノネン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、
 10 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオ
 ロペンタン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペン
 タン、2-トリフルオロメチル-1,1,1,3,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、
 15 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-トリデカフルオロペンタン、1,2,3,3,4,4-ヘキ
 サフルオロシクロブタン、2,3,3,4,4,5,5-ペンタフルオロシクロペンタ
 20 ン、1,1,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,2,3,4-テトラクロロブタン、2,3-ジク
 ロロオクタフルオロブタン、1,4-ジクロロオクタフルオロブタン、1-
 クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1-クロロ-
 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキサン、1,2-ジクロロヘキサフ
 25 ルオロシクロブタン、アイオドトリフルオロメチル、1-アイオドナノ
 フルオロブタン、1-ブロモプロパンおよび2-ブロモブタンからなる
 群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化炭化水素、
- (B) 1,1,1-トリフルオロエタノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパノール、
 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,2,2-ペンタフルオロブタノ
 20 ール、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロブタノールおよび 1,1,1,3,3,3-ヘキサ
 フルオロ-2-オールからなる群に記載の沸点 15℃以上のハロゲン化ア
 ルコール、並びに
- (C) 1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1,1,2,2-テト
 25 ラフルオロエチルメチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-
 テトラフルオロエチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル
 メチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフル
 フルオロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3,3-ペンタ
 フルオロプロピルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル
 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルエーテル、ノナフルオロブチルメチ
 ルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1-トリフルオロメ

- 5 チル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、パーフルオロプロ
 ピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメ
 チルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-2,2,2-トリフルオ
 ロエチルエーテル、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチ
 ルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,1,2,2-テトラフルオ
 ロプロピルエーテル、1,1,2,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチル
 メチルエーテル、パーフルオロプロピルエポキシド、1,2,2-トリフルオ
 ロエチレントリフルオロメチルエーテルおよび 1,2,2-トリフルオロエ
 チレン-1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテルからなる群に記
 10 載の沸点 15℃以上のハロゲン化エーテル。

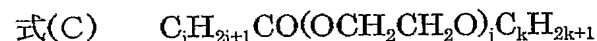
4 5. グリコール化合物が、以下の式(A)~(C)で示される化合物からなる群から
 選択される少なくとも1種である請求項4 2に記載のプレミックス：



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4、b=1, 2, 3, 4、c=0, 1, 2, 3, 4]、

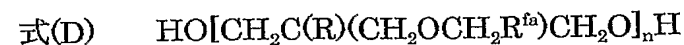


[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4、e=1, 2, 3, 4、f=0, 1, 2, 3, 4]、
 および



[式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4、j=1, 2, 3, 4、k=0, 1, 2, 3, 4]。

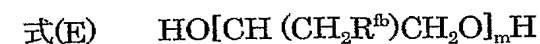
- 20 4 6. フッ素含有界面活性剤が、以下の式(D)~(F)で示される化合物からなる群
 から選択される少なくとも1種である請求項4 2に記載のプレミックス：



[式中、n は 3~30 であり、

R^{fa} は、 $-(\text{CF}_2)_a \cdot \text{H}$ ($a'=1 \sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_b \cdot \text{F}$ ($b'=1 \sim 8$) を示し、

25 R は、H または低級アルキル基を示す]、



[式中、m は 3~30 であり、

R^{fb} は、 $-(\text{CF}_2)_c \cdot \text{H}$ ($c'=1 \sim 8$) または $-(\text{CF}_2)_d \cdot \text{F}$ ($d'=1 \sim 8$) を示す]、



[式中、 R^0 は、H または CH_3 を示し、
 R^1 は、F 含有アルキルまたはその置換体を示し、
 R^2 は、H または低級アルキル基を示し、 $1a=1\sim 3$ 、 $1b=4\sim 15$ である]。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/00, C08J9/14// (C08G18/00, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00, C08J9/12-9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-247645 A (Bridgestone Corp.), 11 September, 2001 (11.09.01),	1-6, 19, 20, 33, 34
Y	Claims; Par. Nos. [0011], [0029], [0030]; example 4 (Family: none)	7-13, 21-27, 35-41
Y	JP 4-68040 A (Matsushita Refrigeration Co.), 03 March, 1992 (03.03.92),	10-13, 24-27, 38-41
	Claims; page 2, upper left column; examples (Family: none)	
Y	JP 6-306139 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94),	7-9, 21-23, 35-37
	Claims; Par. Nos. [0010] to [0012] (Family: none)	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2003 (10.02.03)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10886

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-310923 A (Bridgestone Corp.), 06 November, 2001 (06.11.01),	1-6, 19, 20, 33, 34
Y	Claims; Par. Nos. [0005], [0038], [0039]; examples (Family: none)	7-13, 21-27, 35-41
P, X	JP 2002-47324 A (Bridgestone Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims; Par. Nos. [0011], [0039], [0040], [0044]; examples (Family: none)	1-6, 10-13, 19, 20, 24-27, 33, 34, 38-41
P, A	JP 2002-167419 A (Nichias Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; Par. Nos. [0014], [0015]; examples (Family: none)	1-46
E, A	JP 2002-322231 A (Nichias Corp.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims; Par. Nos. [0021], [0046]; examples (Family: none)	1-46

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G18/00, C08J9/14 // (C08G18/00, C08G101:00)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 18/00, C08J9/12-9/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-247645 A (株式会社ブリヂストン) 2001.09.11, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0029】, 【0030】, 実施例4 (ファミリーなし)	1-6, 19, 20, 33, 34
Y		7-13, 21-27, 35-41
Y	JP 4-68040 A (松下冷機株式会社) 1992.03.03, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄, 実施例 (ファミリーなし)	10-13, 24-27, 38-41
Y	JP 6-306139 A (旭硝子株式会社) 1994.11.01, 特許請求の範囲, 【0010】～【0012】 (ファミリー)	7-9, 21-23, 35-37
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.02.03	国際調査報告の発送日 25.02.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 柴田 昌弘 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	なし)	
X	J P 2001-310923 A (株式会社ブリヂストン) 2001.11.06, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0038】	1-6, 19, 20, 33, 34
Y	【0039】、実施例 (ファミリーなし)	7-13, 21-27, 35-41
PX	J P 2002-47324 A (株式会社ブリヂストン) 2002.02.12, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0039】, 【0040】, 【0044】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 10-13, 19, 20, 24-27, 33, 34, 38-41
PA	J P 2002-167419 A (ニチアス株式会社) 2002.06.11, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0015】, 実施例 (ファミリーなし)	1-46
EA	J P 2002-322231 A (ニチアス株式会社) 2002.11.08, 特許請求の範囲, 【0021】, 【0046】, 実施例 (ファミリーなし)	1-46